

Ueber Allylumlagerungen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

RICHARD HOCHREUTER

AUS WITTNAU (AARGAU)

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. P. KARRER

ZÜRICH 1953

BRUNNER & BODMER

Ueber Allylumlagerungen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II

DER

UNIVERSITÄT ZÜRICH

VON

RICHARD HOCHREUTER

AUS WITTNAU (AARGAU)

BEGUTACHTET VON HERRN PROF. DR. P. KARRER

ZÜRICH 1953

BRUNNER & BODMER

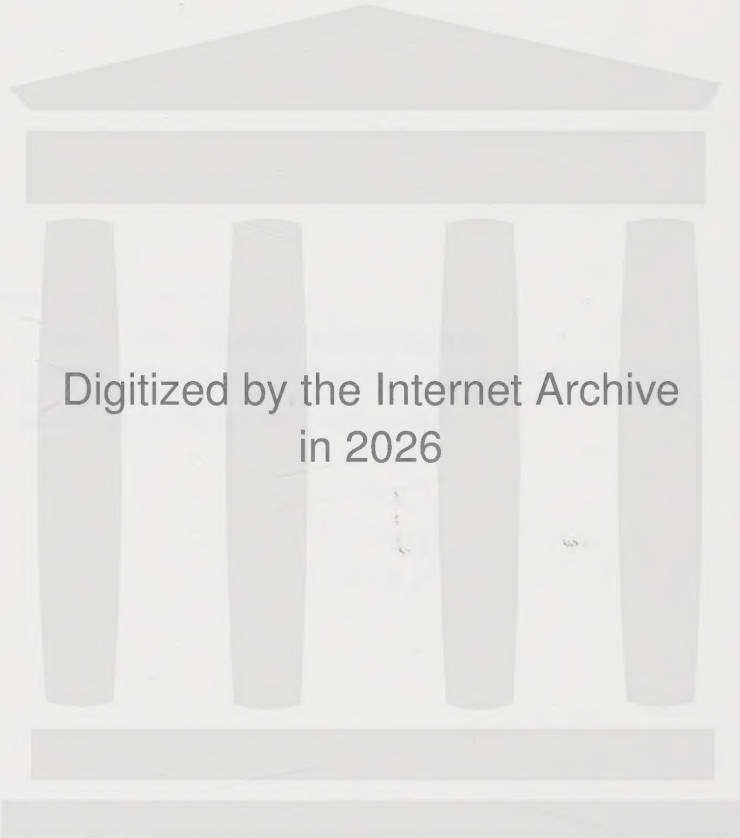
Meinem sehr verehrten Lehrer,

HERRN PROF. DR. PAUL KARRER

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich an dieser Stelle für sein Wohlwollen und seine wertvollen Anregungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.



MEINEN LIEBEN ELTERN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507223_0051

INHALTSVERZEICHNIS

I ALLGEMEINER TEIL

Einleitung	7
A. Allylumlagerungen der Alkohole	7
B. Allylumlagerungen der veresterten Hydroxylgruppe	14
C. Allylgrignardverbindungen	17
D. Allylhalogenide	19
E. Verschiedene Allylumlagerungen	24

II EIGENE ARBEITEN

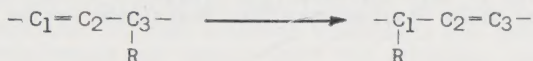
A. Synthese des Hexadien-1,4-on-3 (?)	26
B. Synthese von Decatetraen-1,3,7,9.	31
C. Bromierungsversuche von Hexadien-1,5-dicarbonsäure-1,6.	34
D. Synthese des 2-Brom-buten-3-dicarbonsäureester-1,4.	36

LITERATURVERZEICHNIS	41
----------------------	----

I ALLGEMEINER TEIL

EINLEITUNG

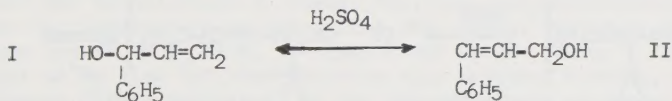
Unter Allylumlagerung versteht man allgemein eine molekulare Umlagerung einer organischen Verbindung in eine isomere Substanz, wobei gleichzeitig eine Verschiebung eines Restes R um drei C Atome und die einer Doppelbindung um zwei C Atome stattfindet. Eine solche Umlagerung kann schematisch durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



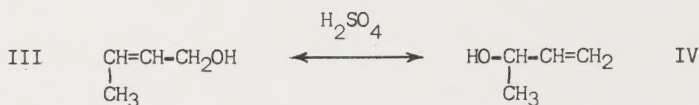
Der Rest R kann nun einerseits ein stabiles Anion, wie OH^- , Cl^- , $-OR^-$ sein, oder auch ein stabiles Kation, wie H^+ . Deshalb nennt man Allylumlagerungen vom ersten Typ, die hier ausschliesslich behandelt werden, auch anionotrope Umlagerungen, und solche vom zweiten Typ kationotrope Umlagerungen. Ferner findet man in der englischen Literatur noch die mehr speziellen Bezeichnungen Oxotropie, worunter eine Allylumlagerung verstanden wird, bei welcher der wandernde Rest eine OH Gruppe ist, und Prototropie, bei welcher dieser Rest ein Proton ist.

A. ALLYLUMLAGERUNGEN DER ALKOHOLE

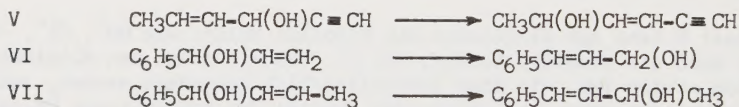
Schon längere Zeit ist bekannt, dass die Umlagerung der Allylalkohole durch Säure beeinflusst wird. Ein solches Beispiel beschrieb bereits Valeur (1) im Jahre 1920. Er konnte zeigen, dass 1-Phenylallylalkohol I mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, vollständig in Zimtalkohol II übergeht:



Eine ähnliche Feststellung machte ungefähr zur gleichen Zeit auch Hearne (2) mit dem primären 3-Methylallylalkohol III und dem sekundären 1-Methylallylalkohol IV. Unter Einwirkung von 1 % Schwefelsäure bei 95° wurde nach fünf Stunden ein Gemisch der beiden Isomeren erhalten, wie auch beim 1,1-Dimethylallylalkohol und dem 3,3-Dimethylallylalkohol, die sich beide schon bei Zimmertemperatur unter dem gleichen Mineralsäurezusatz innerhalb 60 Stunden ineinander umlagern (3).

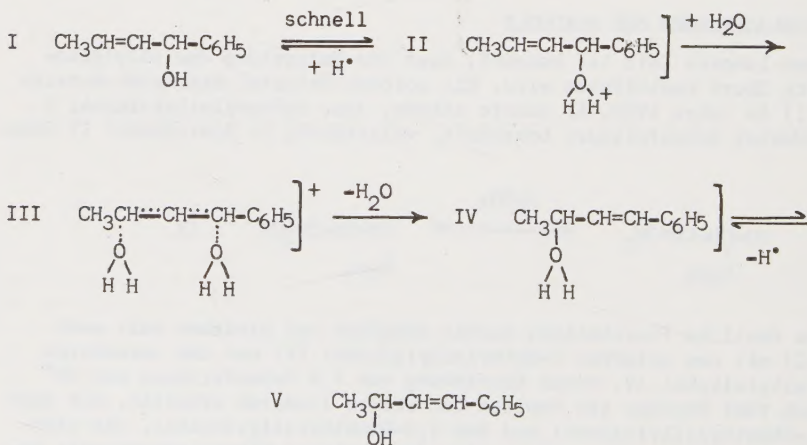


Diese mehr allgemeinen Erkenntnisse haben später vor allem Braude und Jones zu systematischen Untersuchungen auf diesem Gebiete veranlasst. Es gelang ihnen zum erstenmal den Verlauf der Isomerisierungsgeschwindigkeit durch Messungen der Intensität der Absorptionsbanden im Ultraviolett quantitativ zu verfolgen (4). So zeigen Cinnamylderivate eine intensive Absorptionsbande nahe 2510 Å, während 1-Phenylallylderivate in diesem Gebiet nur schwache Absorption zeigen. Die Resultate, die auf Grund der spektrometrischen Methode bezüglich der Isomerisierungsgeschwindigkeit vom Propenyläthynylcarbinol V, Phenylvinylcarbinol VI und vom Phenylpropenylcarbinol VII in deren isomere Verbindungen erhalten wurden, zeigten eindeutig, dass diese Allylumlagerungen Reaktionen erster Ordnung sind.



Ihre Geschwindigkeitskonstante k ist streng proportional der Wasserstoffionenkonzentration bei niederem, der Hammett'schen Säurefunktion hingegen bei hohem Aciditätsgrad (5).

Der Reaktionsmechanismus sei am Beispiel des Phenylpropenylcarbinols I erläutert: (6)



Der erste Schritt ist die reversible Bildung eines Oxoniumions, dem die geschwindigkeitsbestimmende Umlagerung folgt. Nun findet gleichzeitig mit der Wanderung des Elektronenpaares am C₃ Atom die Anlagerung einer Wasser- oder ähnlichen neutralen Molekel statt, während die eine Wassermolekel am C₁ Atom abgespalten wird. Die eigentliche Rolle des Protons besteht in der Herabsetzung der Aktivierungsenergie, indem die C-O Bindung durch Anlagerung eines Protons gelockert wird, und so an Stelle der Abtrennung eines geladenen Hydroxylions, die energetisch viel günstigere Loslösung einer neutralen Wassermolekel erfolgt.

Die bei der Umlagerung dieses Alkohols noch entstehende mehr oder weniger grosse Menge Aethyläther lässt sich zwangslos erklären, wenn wir in der obigen Formulierung III anstatt der Wassermolekel eine Alkoholmolekel eintreten lassen.

Da die Bildung eines Oxoniumions, wie auch die Spaltung der C-O Bindung durch Elektronenaufnahmen im Reaktionszentrum erleichtert wird, wurde von Braude und Mitarbeitern (7) auch der Einfluss der verschiedensten nukleophilen und elektrophilen Substituenten untersucht. Der Grund für diese erfolgreichen Studien bildeten einerseits die leichte Zugänglichkeit der Aryllallylalkohole und andererseits die Tatsache, dass sich deren quantitative Umlagerung in wässriger Dioxanlösung schon mit 0,01 molarer Salzsäure durchführen liess.

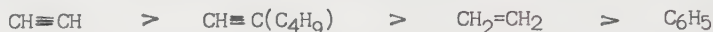
Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten, der Aktivierungsenergie und der Einfluss des Lösungsmittels auf die Isomerisierungstendenz von 20 verschiedenen Allylalkoholen vom allgemeinen Typ



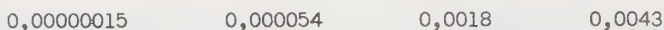
zeigten eindrücklich das Vorhandensein von zwei Substitutionseffekten. Der eine, der Induktionseffekt nimmt rasch ab mit der Distanz zwischen dem Substituenten und dem Reaktionszentrum, während das beim tautomeren Effekt nur der Fall ist, wenn eine stark polarisierende Gruppe, zum Beispiel eine Aethylengruppe, sich zwischen dem Substituenten und dem Reaktionszentrum befindet. So wird im vorliegenden Beispiel, wenn wir vorerst alle Reste R mit Ausnahme von R₄ durch Wasserstoffatome ersetzen, und anstelle von R₄ eine Methylgruppe einführen, durch den negativen Induktionseffekt der Methylgruppe in dieser Stellung, die Geschwindigkeitskonstante k der Allylumlagerung um den Faktor 250 erhöht. Befindet sich die Methylgruppe jedoch am C₂ Atom, so nimmt k nur um den Faktor 5 zu. Eine Methylgruppe am C₁ Atom hat wiederum eine viel grössere Wirkung, weil hier der tautomere Effekt überwiegt. In der Grössenordnung erstreckt sich der Einfluss der Methylsubstituenten über einen Bereich von 10⁹. Einige Werte der Geschwindigkeitskonstante k bei 30° pro Minute mögen dies vervollständigen (8).

Alkohol	k
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	0,00000015
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	0,0000011
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	0,00009
$\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	0,00058
$\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	0,13
$\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	4,5

Wenn nun in den obigen Alkoholen an Stelle der Acetylen- eine Aethylengruppe tritt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 200-1000 erhöht, da die $-\text{C}\equiv\text{CH}$ Gruppe einen grösseren negativen Induktionseffekt besitzt, als die $-\text{CH}=\text{CH}_2$ Gruppe. Der negative Induktionseffekt, als Folge der Abnahme der Elektronenanziehung nimmt nämlich in der Reihenfolge ab: (4)



Die Bestätigung dieser Aussage kann man dadurch erbringen, dass man im Alkohol VIII für die Acetylengruppe die eben erwähnten Reste einführt, wodurch die geforderte Erhöhung der Isomerisierungsgeschwindigkeit eintritt. Die entsprechenden k Werte sind (7)



Weitere interessante Versuche stellten Braude und Stern über den Einfluss der Kernsubstitution auf die Umlagerung der Phenylallylalkohole zu den isomeren Zimtalkoholen an (9).



Dabei wird die Umlagerungsgeschwindigkeit erhöht durch Methyl- und Methoxylsubstituenten und gehemmt durch Halogen. Die Geschwindigkeitskonstanten bei einer bestimmten Temperatur variieren nach folgender Ordnung:

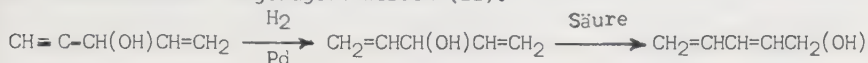


Bei den polycyclischen aromatischen Substituenten der Allylalkohole, nimmt k in der Ordnung: 9-Phenanthryl < Phenyl < 2-Naphthyl < 1-Naphthyl < 9-Anthryl zu (10).



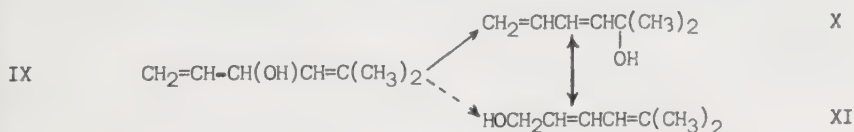
X = verschiedene Arylsubstituenten.

Die weiter oben erwähnten Alkynylallylalkohole können durch selektive Hydrierung leicht in Divinylcarbinole und letztere ohne weiteres in Butadiencarbinole umgelagert werden (11).



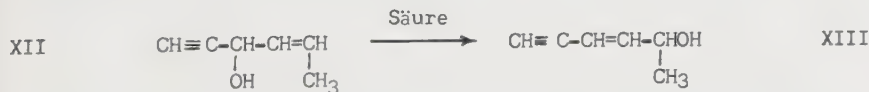
Die höher substituierten Dialkenylalkohole lagern sich so leicht um, dass bei ihrer Herstellung jede Spur Säure ausgeschlossen werden muss, da man sonst ausschliesslich die isomeren Butadiencarbinole erhält.

Eine weitere Methode zur Darstellung der Butadiencarbinole geht vom Isobutenylbromid aus, das mit Lithium in Aether Isobutenyllithium gibt. Dieses wird mit Acrolein zum Isobutenylvinylcarbinol IX kondensiert. Die Umlagerung solcher unsymmetrischer Alkohole kann nun theoretisch in zwei Schritten erfolgen. Man fand aber, dass die Hydroxylgruppe anfänglich immer zu dem am meisten alkylsubstituierten C₃Atom wandert, und dass das resultierende Butadiencarbinol X dann eine viel langsamere reversible Umlagerung zum primären Isomeren XI erleidet. (11) (12)



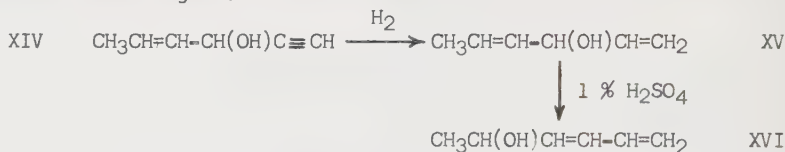
Das erhaltene Gemisch enthält schliesslich annähernd gleiche Mengen des primären und des tertiären Alkohols, und es scheint daher auf den ersten Blick überraschend, dass die anfängliche Umlagerung nur in einer Richtung vor sich gehen sollte. Doch man muss den Einfluss der Alkylsubstituenten auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit betrachten, um diese Tatsachen vollends zu verstehen. Auf Grund kinetischer Messungen hat man gefunden, dass ein Methylsubstituent in 3-Stellung die Umlagerungsgeschwindigkeit um einen Faktor 1000 anwachsen lässt; das heisst, dass im angeführten Beispiel das Produkt X etwa 1000 mal schneller gebildet wird als XI, und dass unter den Bedingungen, die zum Alkohol X führen, die Menge des gebildeten primären Alkohols XI sehr klein sein muss.

Eine wichtige durch Säure katalysierte Umlagerung des 1-Aethinylallylalkohols XII zum 3-Aethinylallylalkohol XIII haben Jones und Mc Combie entdeckt (13).



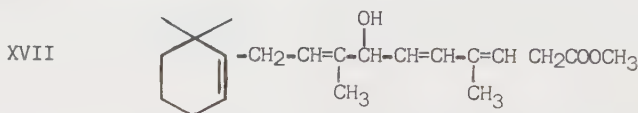
Diese Reaktion ist ganz allgemein anwendbar und hat in neuerer Zeit eine ausgedehnte Anwendung bei verschiedenen Vitamin A Synthesen gefunden (14) (15) (16). Doch wird der Alkohol erst umgelagert, nachdem die in α -Stellung stehende Acetylenbindung partiell zur Aethylenbindung hydriert worden ist. Heilbronn und Mitarbeiter (11) führten eine entsprechende Ver-

suchsreihe mit dem Propenyläthynylcarbinol XIV durch, das nicht einmal mit 25 % Schwefelsäure eine Umlagerung erleidet, während der nach partieller Hydrierung mit 0,3 % Palladiumkalziumcarbonat entstehende Alkohol XV schon mit 1 % Schwefelsäure behandelt, vollständig in das Butadienolcarbinol XVI übergeht.



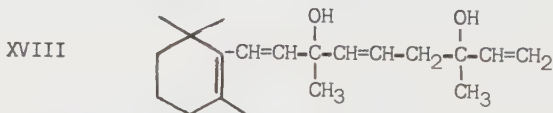
Der Grund, warum sich das System mit der Äthylenbindung leichter umlagert, als das mit der Acetylenbindung, liegt darin, dass das erstere eine grössere Tendenz zur Elektronenabgabe hat, als das letztere. Dadurch wird die Bildung eines Oxoniumions wesentlich erleichtert.

Bei einer Vitamin A Synthese von Isler und Mitarbeiter (17) wird der nach Kondensation vom C₁₄ Aldehyd mit 1-Oxy-3-Methylpentin-4 und anschliessender partieller Hydrierung erhaltene Alkohol XVII mittels Jod umgelagert.

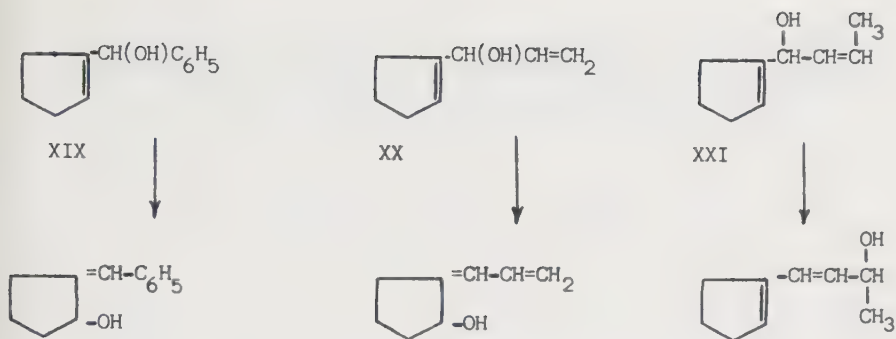


Jod hat hier eine katalytische Wirkung, die auf der Bildung einer Spur Jodwasserstoffsäure beruht.

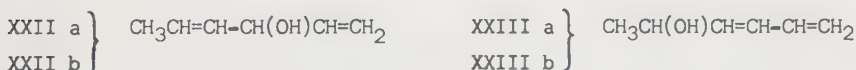
Eine doppelte Allylumlagerung und gleichzeitige Dehydrierung wird bei einem Zwischenprodukt XVIII einer weiteren Vitamin A Synthese mit Essigsäureanhydrid, Chloroessigsäure oder Jod erzielt. Ausgangsprodukt dieser Synthese ist β -Jonon, das mit dem Grignardreagens von 3-Hydroxy-3-methyl-hexen-1-in-5 kondensiert wird. Nach partieller Hydrierung erhält man den Diol XVIII (18).



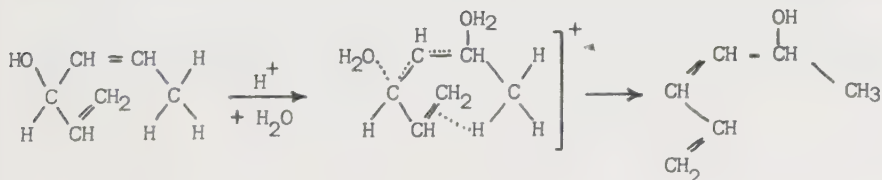
Einige interessante Beispiele aus der Cyclopentenreihe sind die Alkohole XIX, XX und XXI. Es sind die erwarteten Kondensationsprodukte der Lithiumverbindung von Cyclopenten-1 mit Benzaldehyd, Acrolein und Crotonaldehyd. In Gegenwart von Säure lagern sie sich folgendermassen um (19):



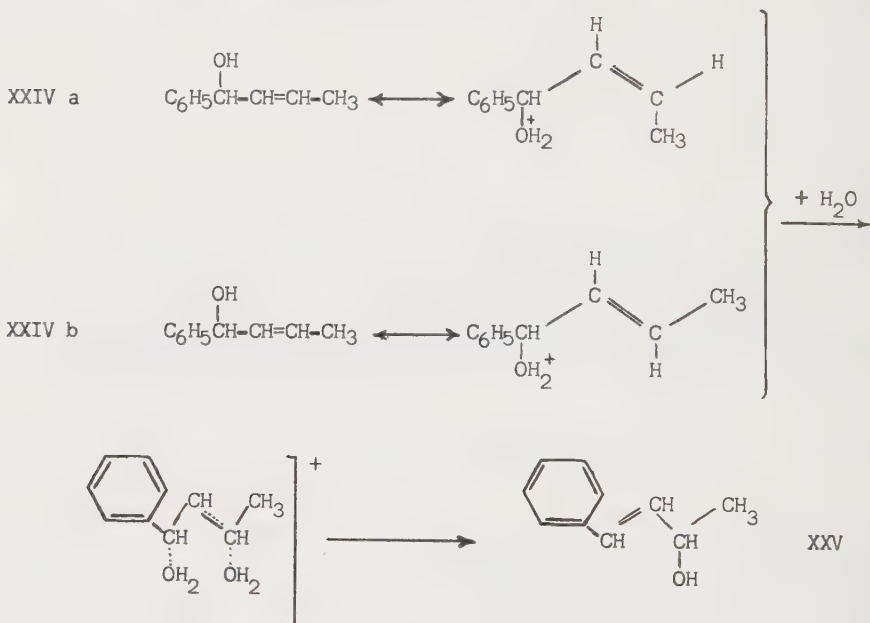
Beachtenswert sind auch die Ergebnisse über den stereochemisch Verlauf der Allylumlagerungen (20). So bilden sich aus cis- und trans Propenylvinylcarbinol XXII a und XXII b beide isomeren Butadiencarbinole XXIII a und XXIII b.



Die Bildung der cis und der trans Form ist ganz unerwartet. Vielmehr sollte man annehmen, dass von XXIIa und XXIIb bei der Umlagerung das gleiche Produkt gebildet würde, da die Rotation um die $\text{C}\alpha - \text{C}\beta$ Bindung frei ist. Auch sollte der umgelagerte trans Alkohol in grösserer Menge vorkommen, da beim umgelagerten cis Alkohol die effektive Konfiguration durch sterische Hinderung gehemmt ist. Trotzdem scheinen diese Folgerungen nicht ganz richtig, und man muss mit der Möglichkeit rechnen, dass die Rotation um die $\text{C}\alpha - \text{C}\beta$ Bindung nur beim trans Propenylvinylcarbinol frei ist, und dass eine Beeinflussung zwischen dem cis Methylsubstituenten und der Vinylgruppe stattfindet, wobei die letztere durch die Methylgruppe vor und während der Umlagerung in cis Orientierung gehalten wird. Zur Erklärung wird angenommen, dass dieser Effekt durch die Hyperkonjugation der Propenylgruppe hervorgerufen wird. Diese trägt demzufolge an einem Wasserstoffatom des Methylsubstituenten eine positive Ladung. Dadurch werden die Elektronen der Vinylgruppe durch eine sogenannte Wasserstoffbindung beeinflusst. Die sich daraus ableitende pseudocyclische Formulierung ist nachstehend wiedergegeben:



Ähnlich verhält es sich bei der Umlagerung von cis- und trans Phenylpropenylcarbinol XXIVa und XXIVb. Hier entsteht unter Einwirkung von Säure nur trans Methylstyrylcarbinol XXV (20):



Da das cis Methylstyrylcarbinol unter gewöhnlichen Bedingungen keine Tendenz zeigt zur Bildung des trans Isomeren, muss man annehmen, dass die trans Form das direkte Umlagerungsprodukt ist. Die Reaktion erfolgt auch hier wieder unter Angriff einer Wassermolekel am C₃ Atom, und Bildung eines reversiblen Oxoniumions durch Anlagerung eines Protons. Dadurch wird die Rotation um die C - C Bindung gehemmt, sodass sich die trans Konfiguration bildet.

B. ALLYLUMLAGERUNGEN DER VERESTERTEN HYDROXYLGRUPPE

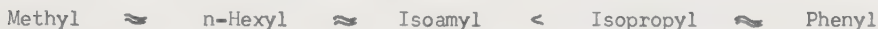
Burton und Mitarbeiter haben beim Dreikohlenstoffsystem der allgemeinen Form:



festgestellt, dass die Isomerisierungstendenz vor allem von zwei Faktoren abhängt. Es sind dies der Rest R und die sich umlagernde Gruppe X. Bedeutet X in der obigen Gleichung OCOCH_3 , so nimmt deren Umlagerungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Restgruppen R in der Reihenfolge



Ueber den Einfluss einiger Alkylreste R gilt: (22)



Es ist dies auch eine Bestätigung des negativen Induktionseffektes, der zwar bei normalen Ketten, bei denen jede Methylengruppe auf die vorhergehende einwirkt, wie zum Beispiel beim normalen Propyl $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2 -$, mit zunehmender Länge der Kette grösser werden sollte, in Wirklichkeit aber mit der Entfernung vom Reaktionszentrum rasch abnimmt, wie das an den erwähnten Beispielen gezeigt werden konnte.

Der Einfluss der beiden Naphthylreste ist im Vergleich zur Phenylgruppe folgender: (23)



Im weiteren Verlauf der Untersuchungen prüft Burton (24) die Isomerisierungsfähigkeit von 1-Phenylallyl-p-nitrobenzoat in verschiedenen Lösungsmitteln und beobachtete, dass die Umlagerungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge:



das heisst, nach zunehmender Dielektrizitätskonstante des Mediums zunimmt.

Diese Ergebnisse bewogen nun Burton anzunehmen, dass bei der Allylumlagerungen der Ester der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Abtrennung einer beweglichen Gruppe, als vollständig dissoziiertes Anion, sei. Das übrigbleibende positive Carboniumion verteilt dann seine Ladung gleichmässig und wird so zu einer Wiedervereinigung mit einem andern Anion an jedem der beiden endständigen Kohlenstoffatome des Allylsystems befähigt.

Catchpole und Mitarbeiter haben in neuerer Zeit zur weiteren Verfestigung dieser Ionentheorie beigetragen (25). Sie führten zahlreiche Beispiele an und interpretierten die darin vorkommenden Umlagerungen der Allyl-ester zum weitaus grössten Teil als nukleophile Substitutionsreaktionen erster Ordnung (S_N1).

$\text{RCHX}=\text{CH}=\text{CHR}'$ sei das der nachstehenden Uebersicht zu Grunde liegende Allylsystem.

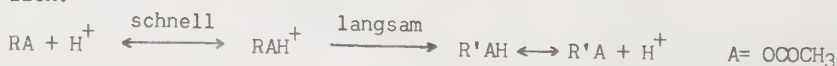
	Isomerisation	Substitution
Einfluss der Gruppe X	S_N1, S_N2	S_N1, S_N2
Einfluss des Restes R durch Elektronenabgabe	S_N1	S_N1
Optische Aktivität	S_N1	S_N1
Geschwindigkeitskonstante	S_N1, S_N1'	S_N1
Bei Substitution erhaltene Mischungen	-	S_N1
Einfluss des Lösungsmittels	S_N1	S_N1
Einfluss von zugefügten Ionen oder Dipolen	S_N1	S_N1

Diese Erklärungsversuche scheinen aber etwas verwickelt und werden besonders von Braude und Mitarbeitern nicht geteilt. Vor allem machte einmal Meisenheimer (26) auf Grund sorgfältiger Untersuchungen über Allylumlagerungen der Ester in verschiedenen Lösungsmitteln die wichtige Beobachtung, dass die Umlagerung von 1-Phenylallyl-p-nitrobenzoat autokatalytisch vor sich gehen kann und begleitet ist von der Bildung von p-Nitrobenzoesäure. Später wurde gefunden, dass die Umlagerung der Allyl-ester durch verdünnte Säure katalysiert wird und sich der Phthalsäure-ester von Phenylallylalkohol von selbst umlagert, während das Natrium-salz oder der neutrale Ester stabil ist (27).

Braude verglich in neuerer Zeit die Beweglichkeit und Beeinflussung der Umlagerungsgeschwindigkeit von Propenyläthincarbinol sowie dessen Acetat (28). Die Versuche wurden in salzsäurehaltiger, wässriger Dioxan-lösung vorgenommen und ergaben folgende wichtige Aufschlüsse: 1. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration des Alkohols oder Esters, sowie der Säure. 2. Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen mit Zunahme der organischen Lösungsmittel ab. 3. Die Aktivierungsenergie ist immer unabhängig von der Zusammensetzung des Mediums. 4. Die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien für Alkohol und Ester sind fast dieselben und die Beweglichkeit der Hydroxylgruppe und Estergruppe unter gegebenen Bedingungen sind ähnlich.

Bei der Hydrolyse der Ester verlaufen folgende Reaktionen nebeneinander: Intramolekulare Umlagerung, gefolgt von Hydrolyse; gleichzeitig intermolekulare Umlagerung und Hydrolyse durch Angriff einer Wassermolekel am C_3 Atom, und schliesslich Hydrolyse des Acetats ohne Umlagerung gefolgt von der Umlagerung des entstehenden Alkohols.

Diese Ueberlegungen und die Tatsache, dass in der Literatur kein Bericht vorliegt, nach welchem eine Umlagerung eines Allylesters in einem an Wasserstoffionen freien Medium vor sich gegangen ist, machen einen katalytischen Reaktionsmechanismus nach folgendem Schema wahrscheinlich:



$$\begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}=\text{C} \\
 | \\
 \text{OCOR}
 \end{array}
 \xrightleftharpoons{\text{H}^+}
 \begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}=\text{C} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{COR}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}=\text{C} \\
 | \\
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{O} \quad \text{R}
 \end{array}
 \left[\right]^+
 \quad
 \begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}=\text{C} \\
 | \\
 \text{O} \quad \text{OH} \\
 | \quad | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{R}
 \end{array}
 \left[\right]^+$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}-\text{C} \\
 | \\
 \text{ROCO}
 \end{array}
 \xleftarrow{-\text{H}^+}
 \begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}-\text{C} \\
 | \\
 \text{ROCOH}^+
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}=\text{C} \\
 | \\
 \text{HO-COR} \\
 | \\
 \text{O} \quad \text{OH} \\
 | \quad | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{R}
 \end{array}
 \left[\right]^+
 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O} \text{ (intermolecular)}}
 \begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}=\text{C} \\
 | \\
 \text{HO-COR} \\
 | \\
 \text{O} \quad \text{OH} \\
 | \quad | \\
 \text{C} \\
 | \\
 \text{H} \quad \text{H}
 \end{array}
 \left[\right]^+$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}-\text{C} \\
 | \\
 \text{OH}
 \end{array}
 \xleftarrow{-\text{H}^+}
 \begin{array}{c}
 \text{C}=\text{C}-\text{C} \\
 | \\
 \text{OH}_2^+
 \end{array}$$

Ein Beispiel dieser Art ist von Young angeführt worden (29). Bei der Veresterung von 1,1-Dimethylallylalkohol, 1-Aethyl-1-Methylallylalkohol und Linalool beobachtete er, dass zuerst das tertiäre Acetat gebildet wurde, das sich dann, wenn die Veresterung mit Essigsäureanhydrid durchgeführt wurde, unter dem Einfluss der gebildeten Essigsäure zum primären Acetat umlagerte. Dagegen fand beim Erhitzen mit reinem Essigsäureanhydrid, oder wenn die Veresterung in Gegenwart von Pyridin vorgenommen wurde, keine Allylumlagerung statt.

Wenn man mit 1-Brom-buten-2 oder mit 3-Brom-buten-1 und Magnesium ein Grignardreagens bereitet, kann man sich nicht ohne weiteres auf eine bestimmte Struktur der so erhaltenen Verbindung festlegen, da diese sowohl als Crotylmagnesiumhalogenid I, als auch als 1-Methylallylverbindung II reagieren kann (30).

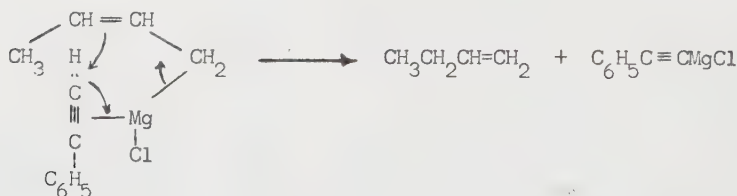


Die Schwierigkeit für die Festlegung einer bestimmten Konstitution wird noch erhöht, weil die Möglichkeit einer Umlagerung nicht nur bei der Bildung des Butenylgrignardreagens sondern auch bei der Reaktion des letztern mit einer andern Substanz in Betracht zu ziehen ist.

Young und Roberts (31) haben nun gezeigt, dass bei Additionsreaktionen mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Phenylisocyanat und Orthoameisensäureester nur Produkte entstehen, die sich von der Form II ableiten, während mit Diisopropylketon 85 % eines Alkohols geliefert wird, welcher als Derivat von Crotylmagnesiumhalogenid anzusehen ist.

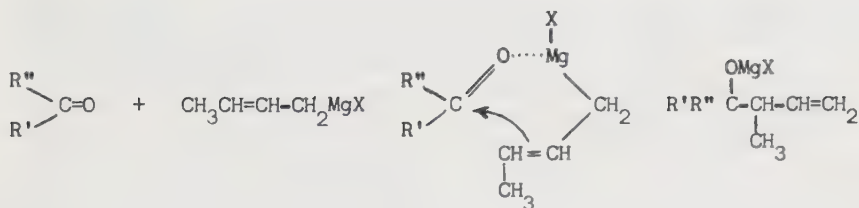
Wenn man Crotylchlorid oder Methylvinylcarbinylchlorid auf die oben erwähnten Grignardverbindungen I und II ($X = Cl$) einwirken lässt, erhält man als Hauptprodukt 3-Methylheptadien-1,5 und als Nebenprodukte Octadien-2,6 und 3,4-Dimethylhexadien-1,5. (32)

Um das Problem weiter zu verfolgen wurde das Butenylgrignardreagens mit verschiedenen Reagenzien zerlegt (33). Mit Wasser und mit Alkohol erhielt man gleiche Anteile an trans Buten-2, cis Buten-2 und Buten-1. Essigsäure ergab hingegen mehr Buten-1. Bei der Reaktion zwischen dem Grignardreagens und Phenylacetylen wurde Buten-1 sogar in 93 % Ausbeute erhalten. Diese Tatsache wird erklärlich, wenn man annimmt, dass der erste Reaktionsschritt in einer Koordination des Magnesiumatoms mit der Dreifachbindung des Phenylacetylens besteht. Diese Koordinationsverbindung zerfällt dann in einem einzig möglichen cyclischen Prozess, um nahezu reines Buten-1 zu liefern.



Beträchtlich weniger Buten-1 wurde vorgefunden, wenn man kein Lösungsmittel verwendete. Young und Mitarbeiter zogen daraus den Schluss, dass es unwahrscheinlich sei, dass das Butenylgrignardreagens als ein Isomergemisch vorliege, da besonders auch bei vielen Additions- und Spaltungsreaktionen fast ausschliesslich 1-Methylallylderivate gebildet werden. (34)

Eine weitere Stütze dieser Ansicht bilden auch die in neuerer Zeit durchgeführten Additionsreaktionen mit sterisch gehinderten Ketonen, wie Diisopropylketon, Pentamethylacetone und Hexamethylacetone. So wurde mit Hexamethylacetone, in dem die sterische Hinderung zur Einführung einer 1-Methylallylgruppe ein Maximum ist, reines Crotylderivat erhalten. Daher glaubt man das Butenylgrignardreagens am besten als Crotylmagnesiumhalogenid auffassen zu dürfen und stellt sich die Bildung der 1-Methylallylderivate unter der Annahme eines sechsgliedrigen Zwischenproduktes folgendermassen vor:



D. ALLYLHALOGENIDE

Im Jahre 1893 beobachtete Griner (36), dass sich das Additionsprodukt von Brom an Butadien, das 3,4-Brombuten-1, beim Erhitzen auf 100° in 1,4-Dibrombuten-2 umlagert. Dieses Ergebnis wurde später von Farmer, Lawrence und Thorpe bestätigt (37). Sie analysierten das bei -21° C erhaltene Additionsprodukt bei Zimmertemperatur und erhielten 20 % 3,4-Dibrombuten-1 und 80 % 1,4-Dibrombuten-2.

Kharasch und Mitarbeiter (38) untersuchten die Additionsverbindungen von Bromwasserstoff an Butadien.

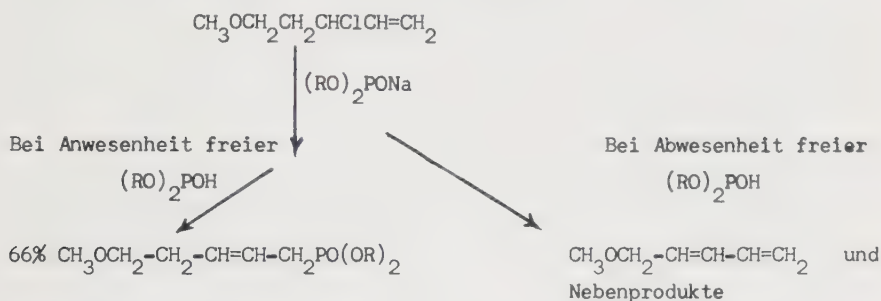


Sie konnten nachweisen, dass in Abwesenheit von Peroxyden und unter Stickstoffatmosphäre bei -78° zur Hauptsache 3-Brombuten-1 (II) gebildet wurde, das beim Erwärmen und unter Einwirkung von Peroxyden zum grössten Teil in 1-Brombuten-2 (I) umgelagert wurde. Das letztere ist auch das normale Additionsprodukt, wenn in Anwesenheit von Luft oder Peroxyden unter sonst gleichen Bedingungen gearbeitet wird. Ausserdem ist die Zusammensetzung der Allylbromide noch abhängig vom Lösungsmittel, der Art der Isolierung, sowie deren Reinigung, auf die ganz besonders geachtet werden muss.

Im Gegensatz zu den Allylbromiden, sind die Allylchloride weniger empfindlich und die Additionsprodukte von Chlorwasserstoff an Butadien kann in einem kleinern Bereich als temperaturunabhängig bezeichnet werden (39). Demzufolge eignen sich diese auch besser für systematische Untersuchungen, die in der Folge einiges Licht in den zum Teil recht undurchsichtigen Reaktionsverlauf dieser Art Allylumlagerungen brachten.

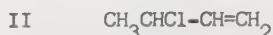
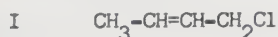
Die ersten Forschungen in dieser Richtung gehen auf Claisen und Tietze (40) (41) zurück. Sie studierten die Hydrolyse verschiedener Alkylhalogenide und die Halogenierung von Zimtalkohol und Phenylvinylalkohol unter mannigfachen Bedingungen, wobei sie oft zu anormalen Reaktionsprodukten gelangten. Catchpole und Mitarbeiter (25) zogen zur Erklärung

Chlorid gibt in diesen Fällen wiederum anormale Produkte. Beachtenswert scheint jedoch noch die Reaktion des sekundären Chlorids mit dem Natriumsalz des Dialkylesters der phosphorigen Säure.

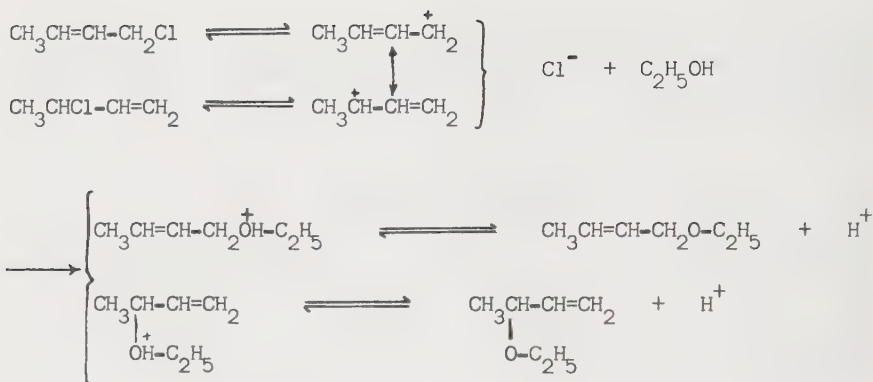


Die Tatsache, dass gerade nur bei Anwesenheit freier Säure eine Allylumlagerung stattgefunden hat, kann auf Grund der katalytisch wirkenden Wasserstoffionen gedeutet werden. Doch darf auch die Möglichkeit einer heterogenen Katalyse, wie das schon erwähnte Beispiel der beschleunigten Isomerisierungsgeschwindigkeit durch einen Zusatz von Zinkchlorid zeigte, nicht ganz ausser Acht gelassen werden.

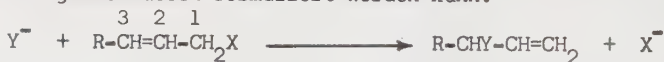
Catchpole und Hughes gelangten in neuerer Zeit bei der Verätherung des primären 3-Methylallylchlorids I und des sekundären 1-Methylallylchlorids II zu den gleichen Resultaten, wie einige Jahre vor ihnen Young und Mitarbeiter (42) (47).



Sie erhielten aus beiden Chloriden wiederum die normalen Reaktionsprodukte. Bei einem weitem Versuch wurden aber die Reaktionsbedingungen abgeändert, indem die beiden Chloride einzeln in Aethanol aufgelöst wurden, das kein Natriumäthylat enthielte. Nun entstand ein Gemisch der Aether, und zwar die gleiche Menge aus jedem der Chloride. Es scheint hier also noch ein zweiter Reaktionsmechanismus vorzuliegen, der entgegen dem ersten verläuft und zu einer teilweisen Umlagerung führt. Auch tritt er nur in Erscheinung, wenn die Konzentration an Äthoxylum sehr klein ist, und verläuft noch mit einer gewissen Geschwindigkeit in Gegenwart von Chlorwasserstoff, der als Nebenprodukt entsteht. Daraus folgt klar, dass das hier in Betracht kommende Reagens nicht das Äthoxylum sein kann, sondern nicht ionisierter Alkohol ist. Ebenfalls lässt sich die Bildung der Gemische der isomeren Aether ohne Schwierigkeit deuten, wenn man ein gemeinsames Resonanzion annimmt, welches dann mit dem Lösungsmittel reagiert, wie es das folgende Reaktionsschema zeigt:

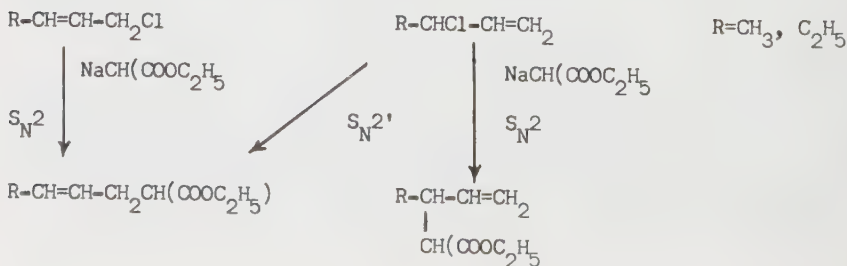


Eine etwas andere Erklärung der anormalen Substitutionsprodukte der Allylhalogenide wird von Kepner, Winstein und Young gegeben. Diese Autoren sind der Ansicht, dass die anormale Substitution in einem Angriff eines nukleophilen Agens am C₃ Atom bestehe, ohne vorhergehende Dissoziation der Halogenverbindung in Ionen. Dieser Vorgang ist demnach ein anormaler Substitutionsprozess zweiter Ordnung, der oft auch mit S_N2' bezeichnet wird und folgendermassen formuliert werden kann:



Einige Beispiele die zur Begründung dieser Theorie beitrugen, sollen nachstehend angeführt werden.

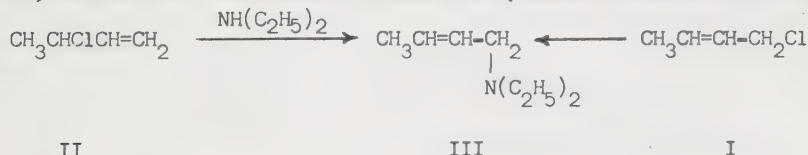
Kepner und Mitarbeiter (48), die sich vor allem mit dem kinetischen Ablauf der Kondensation von 1- und 3-Methyl-, und 1- und 3-Aethylallylchlorid mit verschiedenen nukleophilen Reagenzien beschäftigten, gelangten bei Versuchen mit den sekundären Chloriden immer wieder zu anormalen Produkten, trotzdem diese Reaktionen streng nach zweiter Ordnung verlaufen. So erhielten sie mit den sekundären 1-Methyl- und 1-Aethylallylchloriden bei der Kondensation mit Natriummalonester 10 bzw. 23 % anormales Produkt, während die primären Chloride normal reagierten.



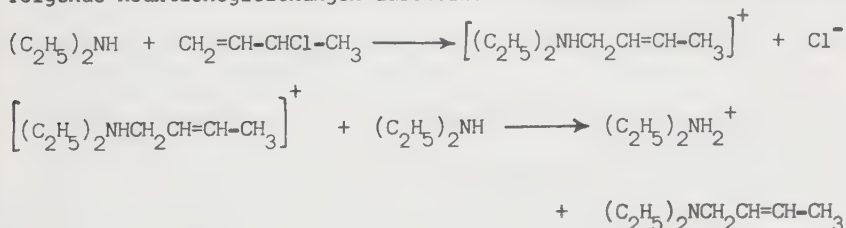
Für das Gelingen der kinetischen Messungen war vor allem von Bedeutung, dass die erwähnten Chloride keine thermische Isomerisation zeigten und sehr rein dargestellt werden konnten. Auch konnte eine Nebenreaktion, nämlich die Solvolyse der sekundären Chloride durch Äthanol vernachlässigt werden, da die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion erster Ordnung ist und daher viel langsamer verläuft, als die, als Reaktion zweiter Ordnung verlaufende Esterkondensation. Dass aber trotzdem anormale Substitution beobachtet wurde, lässt sich nur durch den S_N2' Mechanismus erklären.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Feststellung, dass der Ersatz eines Wasserstoffatoms in 3-Stellung zum Halogen die Reaktionsfähigkeit für eine bimolekulare Reaktion stark ansteigen lässt. So ist zum Beispiel die Reaktionsgeschwindigkeit von 3-Methyl-3-äthylallylchlorid mit Natriumäthylat fünf mal grösser, als die von 3-Methylallylchlorid und letzteres reagiert wiederum vier mal schneller als Allylchlorid (49).

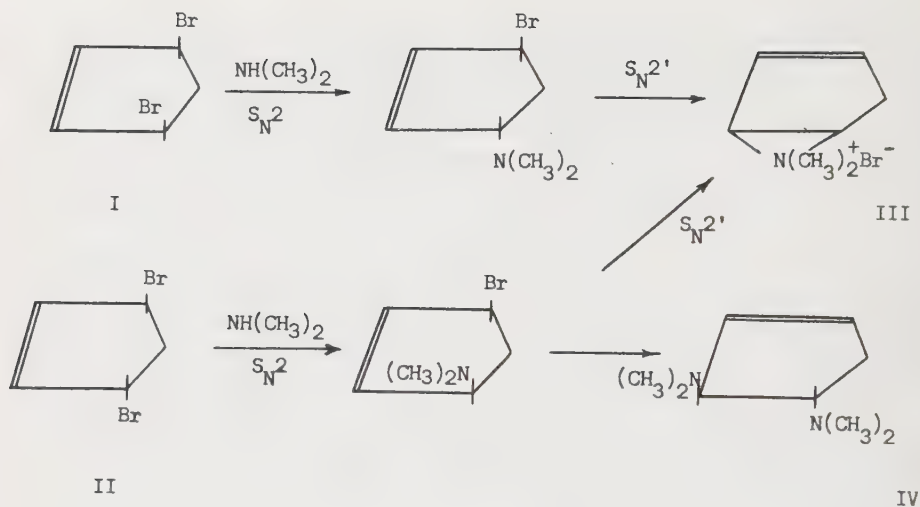
Young (50) befasste sich auch mit der schon Meisenheimer (51) bekannten Reaktion von 1- und 3-Methylallylchlorid mit sekundären Aminen, die im Falle des sekundären Chlorids (II) nur das anormale Reaktionsprodukt (III) liefert, welches auch das normale Produkt des primären Chlorids (I) ist.



Auf Grund kinetischer Messungen glaubt man für das sekundäre Chlorid folgende Reaktionsgleichungen aufstellen zu dürfen:



Eine weitere interessante Allylumlagerung, bei der möglicherweise ein S_N2' Mechanismus vorkommt, beschreiben Cope und Mitarbeiter (52). Wenn nämlich das Bromierungsprodukt von Cyclopenten, das ein Gemisch von cis und trans 3,5-Dibromcyclopenten ist (I,II), mit Dimethylamin behandelt wird, erhält man als einziges Reaktionsprodukt das trans 1,2-Dimethylaminocyclopenten-3 (IV). Da dieses trans Konfiguration besitzt, vermutet man, dass das letzte Zwischenprodukt (III) ist.



E. VERSCHIEDENE ALLYLUMLAGERUNGEN

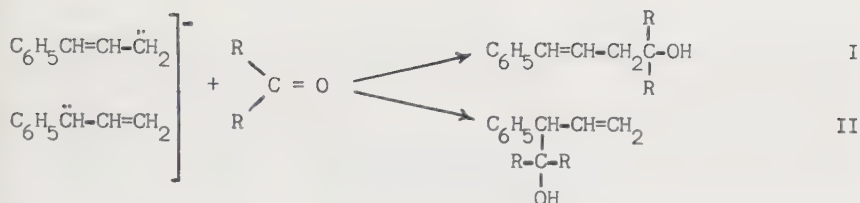
Cambell und Young (53) untersuchten in Verbindung mit dem Allylgrignardreagens auch die Natriumverbindung von Allylbenzol, die man als Resonanzion der beiden Formen I und II ansieht.



Die der Strukturaufklärung dienenden Experimente zeigten bisher folgende Ergebnisse:

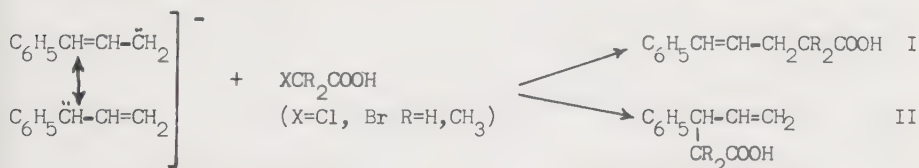
Die Zerlegung des Natriumsalzes mit Protonendonatoren wie Methanol, Ammoniumsalzen und Phenylacetylen ergab eine Mischung von Allyl- und Propenylbenzol, wobei die letztere Verbindung den grössten Anteil bildete.

Aus den Umsetzungen der Natriumverbindung von Allylbenzol mit Carbonylverbindungen resultieren isomere Alkohole. Als Beispiel sei die Reaktion mit Aceton angeführt: ($\text{R} = \text{CH}_3$) (54)



Sie liefert 35 % Alkohol der Form I und 65 % der Form II. Mit Benzophenon erreichte die Ausbeute an Diphenylcinnamylalkohol (Form I) 75 %. Doch wurde auch mit andern Carbonylreagenzien immer ein Gemisch an Isomeren erhalten. Hier liegt ein Unterschied zu den entsprechenden Reaktionen des Butenylgrignardreagens vor, das wie weiter oben erwähnt wurde, immer nur ein einziges Reaktionsprodukt gibt.

Auch wenn man Halogenessigsäuren vom allgemeinen Typ XCR_2COOH auf das Natriumsalz von Allylbenzol einwirken liess, wurde immer ein Gemisch an isomeren Carbonsäuren isoliert.



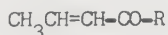
Doch konnte eine Erhöhung der Ausbeute an Produkten der Form I erreicht werden, wenn anstatt Halogenessigsäure α -Dimethylhalogenessigsäure verwendet wurde. Ebenso ist beachtenswert, dass bei diesen Versuchen die Natur des Halogenatoms in ganz bestimmter Weise auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes einwirkt (55).

Wertvoll sind auch die Resultate, die beim Ozonabbau von isomeren Allylverbindungen der Form I und II erhalten wurden (56).



Wenn $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder $-\text{OCOCH}_3$ war, verlief die Ozonisierung normal. Bedeutete aber $\text{X} = -\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2-p, \text{OH}, -\text{OC}_6\text{H}_5, -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, so wurden anormale Ozonisierungsprodukte in verschiedenen Mengen gebildet.

Auch α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen vom Typ

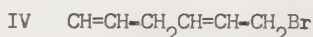
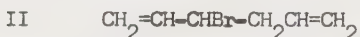


geben anormale Ozonisierungsprodukte. So lieferte das Hexen-4-on-3 75 % Essigsäure und 25 % Ameisensäure, gegenüber 100 % berechneter Essigsäure. Die anormalen Produkte nehmen in der Reihenfolge $\text{R} = \text{OH} < \text{H} < \text{C}_2\text{H}_5$ zu.

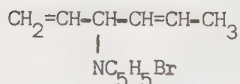
II. EIGENE ARBEITEN

A. SYNTHESE DES HEXADIEN--1,4-ons-3 (?)

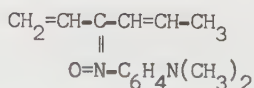
Karrer und Ringli (58) haben Hexadien-1,5 (I) mit Bromsuccinimid zu einem Monobromid bromiert, von dem man erwartete, dass ihm Struktur (II) zukomme. Da beim Ozonabbau (59) aber Acetaldehyd und Formaldehyd in annähernd gleichen Mengen erhalten wurden, musste diesem Bromid Formel III zugesprochen werden. Demgegenüber haben englische Autoren auf Grund des Infrarotspektrums das Monobromid als ein Gemisch der Formen (II) und (IV) aufgefasst. (60)



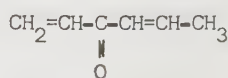
Wir haben das aus Hexadien-1,5 und N-Brom-succinimid gewonnene Monobromid zum Pyridiniumsalz (V) umgesetzt. Diese Reaktion verläuft bei Zimmertemperatur nur sehr langsam, schnell aber beim Erwärmen, wobei sich ein zähflüssiges gelbes Produkt bildet, das jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Kondensation mit p-Nitrosodimethylanilin liefert das Nitron (VI), eine braunrote, kristalline Verbindung, die sich bei 198° zersetzt. Daraus erhielten wir durch Spalten mit verdünnter Mineralsäure das Keton (VII), ein schwach gelbes Produkt vom Smp. 77°.



(V)



(VI)



(VII)

Als Derivat stellten wir das Oxim her, das bei etwa 210° einen Zersetzungspunkt aufweist. Eine Mikrohydrierung zeigte, dass zwei Doppelbindungen vorhanden waren. Um die Struktur dieses Ketons sicherzustellen,

wurde ein Ozonabbau vorgenommen, der jedoch nicht die erwarteten Resultate lieferte. Statt Formaldehyd und Acetaldehyd wurde nur das Dimedonderivat des Formaldehyds erhalten und höchstens Spuren von Acetaldehyd festgestellt. Da jedoch diese Ozonisierung nicht quantitativ durchgeführt wurde, und mit der Möglichkeit einer Umlagerung während des Ozonabbaues zu rechnen ist (57), scheinen diese Resultate nicht eindeutig. Das Spektrum, das in Hexan aufgenommen wurde, besitzt zwei Absorptionsmaxima, das eine bei 268, das andere bei 400 $m\mu$.

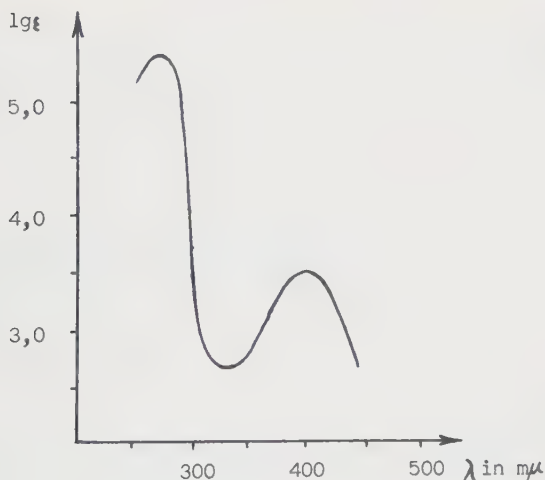


Fig. 1. Spektrum von Hexadien-1,4-on-3 (?)

Zur weiteren Charakterisierung dieses Ketons haben wir dessen Oxim in Aethanol mit Platinoxid katalytisch zum Amin reduziert, und davon das Pikrat hergestellt. Dieses kristallisiert in feinen glänzenden Nadeln die bei 162° scharf schmolzen. Zur Identifizierung dieses Pikrats, haben wir dieses Derivat auch vom 3-Aminohexan dargestellt, wobei wir letzteres, ausgehend vom Aethylpropylketon über dessen Oxim erhielten. Das Pikrat des 3-Aminohexans schmolz aber bereits bei 156° und zeigt mit dem erstern vermischt eine starke Depression. Zum weiteren Vergleich

mussten wir nun noch das Pikrat von 2-Aminohexan heranziehen, welches in der Literatur ebenfalls nicht beschrieben war. Sein Schmelzpunkt lag aber bei 127° und ist daher mit dem Pikrat vom Schmelzpunkt 162° nicht identisch. Somit bleibt die Frage nach der genauen Struktur des Ketons (VII) noch offen. Es ist wohl möglich, dass es keine ganz einheitliche Substanz ist, zumal sie nicht ganz beständig ist.

I. EXPERIMENTELLER TEIL

Hexadien-1,5

720 g Allylbromid wurden möglichst rasch zu einem Gemisch von 90 g Magnesiumspänen und 20 ccm absolutem Aether gegeben, und das Ganze während 12 Stunden sich selbst überlassen. Dann hat man das Diallyl über eine Widmerkolonne vorsichtig abdestilliert. Ausbeute: 209 g.

Monobromhexadien

170 g Hexadien wurden in 1000 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff mit 300 g Bromsuccinimid und 10 g Benzoylperoxyd unter Belichtung zum Sieden erhitzt. Nach etwa acht Stunden war die Reaktion beendet, was daran erkenntlich war, dass sich nun das gesamte Succinimid an der Oberfläche des Lösungsmittels befand. Nach Abfiltrieren und Auskochen des Succinimids wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit der Kolonne fraktioniert. Ausbeute 115 g vom Kp 44 - 45° bei 12 mm.

Pyridiniumsalz V

Zu einer Lösung von 16 g 3-Bromhexadien-1,4 in der fünf fachen Menge absolutem Aethanol wurden auf einmal 8,5 g Pyridin zugegeben. Man erwärmte eine Stunde auf dem Wasserbad und destillierte den Alkohol ab. Nach Ausziehen und Verdunsten des Aethers hinterblieb das Pyridiniumsalz, als gelbes zähflüssiges Produkt, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausbeute 24 g.

Nitron VI

13,2 g Pyridiniumsalz wurden in wenig Alkohol gelöst und 8,5 g p-Nitrosodimethylanilin in 110 ccm Alkohol zugefügt. Dann wurden 48ccm 1 molare Natronlauge zugegeben, wobei sich das Reaktionsprodukt durch das Auftreten einer tiefroten Farbe erkennbar machte und sich das Gemisch auf etwa 40° erwärmte. Man liess über Nacht im Eisschrank stehen und filtrierte vom ausgefallenen Nitron ab, welches aus Alkohol umkristallisiert werden konnte. Der Zersetzungspunkt lag bei ungefähr 198°. Ausbeute 8 g.

$C_{14}H_{18}ON$	ber.	C 73,04 %	H 7,82 %	N 12,17 %
	gef.	C 73,21 %	H 7,93 %	N 12,72 %

Hexadien-1,4-on-3. VII (?)

Zu einer Aufschlammung von 250 mg Nitron in etwa 50 ccm Aether wurden auf einmal 20 ccm 5 normale Schwefelsäure zugegeben und die Mischung heftig durchgeschüttelt. Dann hat man die Aetherschicht abgetrennt und dreimal mit Aether ausgezogen. Die vereinigten Aetherauszüge wurden getrocknet und das nach Abdampfen des Aethers erhaltene Keton zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Die feinen gelben Nadelchen schmolzen bei 77°. Ausbeute 11 %.

C_6H_8O	gef.	C 74,87 %	H 8,29 %
	ber.	C 75,01 %	H 8,33 %

Mikrohydrierung des Ketons VII

5 mg Platinoxid wurden in 20 ccm absolutem Aethanol aufgeschlämmt und in der Apparatur für Mikrohydrierungen aushydriert. Nun gab man 5 mg des Ketons zu und beobachtete die sogleich beginnende Wasserstoffaufnahme unter Kontrolle der Aussentemperatur und des Luftdruckes. Die Substanz nahm in drei Stunden 2,69 ccm Wasserstoff auf gegenüber der unter den herrschenden Arbeitsbedingungen berechneten Menge von 2,72 ccm für zwei Doppelbindungen.

Oxim von Hexadien-1,4-on-3 ?

20 mg Keton wurden in wenig Alkohol gelöst, die dreifache Menge Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben und ebensoviel wasserfreies Natriumacetat. Man erwärmte eine Stunde, liess erkalten und verdünnte mit wenig Wasser. Das Oxim kristallisierte als leicht gelbliche Verbindung aus. Zersetzungspunkt etwa 210°.

C_6H_9ON	ber.	C 64,86 %	H 8,10 %	N 12,61 %
	gef.	C 64,79 %	H 7,70 %	N 12,61 %

Ozonabbau

20 mg Keton wurden in Eisessig gelöst und in eine Ozonisierungsbirne gebracht. Dann wurde unter Kühlung mit Eis ein mässiger ozonhaltiger Sauerstoffstrom durchgeschickt, dessen Ozongehalt 1,6 % betrug. Nach 80 Min. war die Ozonisierung beendet und das Ozonid wurde in einem Destillierkolben mit wenig Wasser versetzt und die Flüssigkeit langsam zum Sieden erhitzt. Den dabei entstandenen Formaldehyd bzw. Acetaldehyd hat man in einer bei Zimmertemperatur gesättigten Dimedonlösung vom PH 4,6 aufgefangen und 24 Stunden stehen gelassen. Das Dimedonderivat kristallisierte in feinen Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren wurde der Niederschlag mit der fünffachen Menge Eisessig versetzt und erwärmt, mit eiskaltem Wasser be-

handelt und nach 12 Stunden abfiltriert. Durch Schütteln mit Sodalösung liess sich nun das Dimedonderivat des Formaldehyds von dem des Acetaldehyds trennen, da letzteres in kalter Sodalösung unlöslich ist. Es blieb jedoch nur eine schwache Trübung zurück und aus der Lösung wurde nach Zugabe von Eisessig das gesamte Dimedonderivat des Formaldehyds wieder gefällt. Dieses hatte nach Umkristallisieren aus Alkohol einen konstanten Smp. von 198°. Die Ausbeute betrug 29,5 %.

Reduktion des Oxims und Darstellung des Pikrats

67 mg des Oxims der Verbindung VII wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mittels Platinoxid als Katalysator aushydriert, was für die drei Doppelbindungen 5 Stunden beanspruchte. Hierauf wurde das stark ammoniakalisch riechende Produkt mit Pikrinsäurelösung schwach angesäuert und zur Trockene eingedampft. Den Rückstand hat man dreimal mit Aether ausgekocht, das Pikrat aus heissem Wasser umkristallisiert und mehrere Stunden bei 80° im Vakuum getrocknet. Schmelzpunkt 162°.

$C_{12}H_{11}N_3O_8$	ber.	C 43,63 %	H 5,45 %	N 16,97 %
	gef.	C 43,63 %	H 5,33 %	N 16,75 %

3-Aminohexan

0,573 g des Oxims von Aethylpropylketon wurden mit 120 mg Platinoxid als Katalysator in alkoholischer Lösung während 12 Stunden hydriert. Dann erfolgte keine weitere Wasserstoffaufnahme mehr. Diese betrug alsdann 223 ccm gegenüber der berechneten Menge von 246 ccm.

Pikrat des 3-Aminohexans

Dieses wurde wie oben erwähnt dargestellt. Es kristallisierte in feinen gelben Nadelchen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heissem Wasser und Trocknen bei 156° scharf schmolzen.

Methylbutylketoxim

11 g Methylbutylketon wurden in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und ein starker Ueberschuss an Natronlauge zugegeben. Man erhitze drei Stunden, entfernte den Alkohol mit der Kolonne und nahm das resultierende Oel in Aether auf. Nach Fraktionieren wurden 8 g reines Oxim erhalten. Kp. 129,5 bei 106 mm.

2-Aminohexan

Die Reduktion wurde nicht wie früher katalytisch durchgeführt, sondern mit Natrium in absolutem Aethanol.

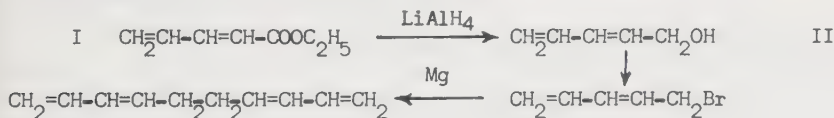
Eine Lösung von 8 g Methylbutylketoxim in 150 ccm absolutem Aethanol wurde zum Sieden erhitzt und im Verlauf einer halben Stunde 14 g Natrium eingetragen. Nach weitem drei Stunden war alles Natrium in Lö-

sung gegangen. Nach Erkalten hat man 80 ccm Wasser zugegeben und das gesamte Produkt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde in salzsaurer Lösung aufgefangen, eingedampft, mit konzentrierter Lauge zerlegt, die Base in Aether aufgenommen und fraktioniert. Die Ausbeute des bei 112° siedenden 2-Aminohexans betrug 4,8 g.

Das Pikrat dieses Amins wurde nach der bereits beschriebenen Methode erhalten. Es hatte einen Schmelzpunkt von 127°.

B. SYNTHESE VON DECATETRAEN- 1, 3, 7, 9

Die Synthese dieses Kohlenwasserstoffes ging vom Vinylacrylsäureesters (I) aus, den wir mit Lithiumaluminiumhydrid zum Pentadien-2,4-ol-1 reduzierten (II). Mit Phosphortribromid gelangte man zum leicht flüchtigen und stark zersetzlichen 5-Brompentadien-1,3. Dieses Bromid kristallisierte in farblosen Prismen, die bei -68° schmolzen. Durch Kondensation mit Magnesium erhielten wir daraus das Decatetraen-1,3,7,9 (IV). Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die unter 17 mm Hg Druck bei 56° siedet. Bei der Hydrierung wurde die für vier Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Spektrum hatte in Aethanol ein Absorptionsmaximum bei 227,5 mμ (Fig. 2). Ein Versuch aus dem rohen Bromid die genannte Verbindung darzustellen scheiterte, da das Reaktionsprodukt vollständig verharzte.



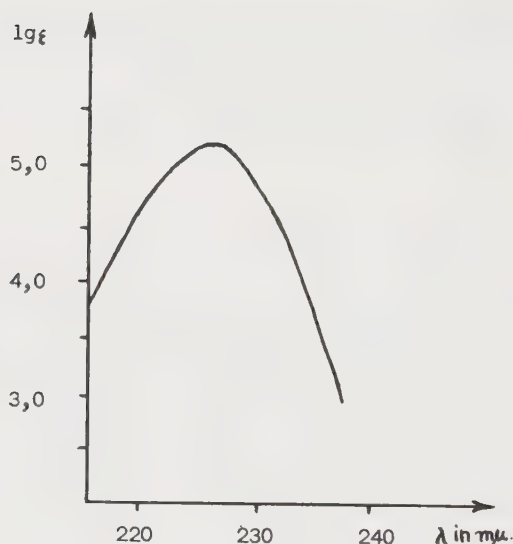


Fig. 2. Spektrum von Decatetraen-1,3,7,9.

II. EXPERIMENTELLER TEIL

β-Vinylacrylsäureaethylester

62 g des Silbersalzes der β-Vinylacrylsäure wurden in wenig absolutem Aether aufgeschlämmt, mit 55 g Aethyljodid digeriert, zwei Stunden unter Rückfluss erwärmt, die Lösung filteriert, der Rückstand dreimal mit Aether ausgekocht und die vereinigten Aetherauszüge unter Zusatz von etwas Hydrochinon destilliert. Der Ester ging bei 52,5° unter 14 mm Hg Druck über. Ausbeute 20 g.

Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid

In einem Dreihalskolben wurde unter Rühren zu einer Suspension von 3,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm absolutem Aether langsam eine Lösung von 15 g β-Vinylacrylsäureester zugetropft. Nach 30 Minuten war die Reaktion beendet, worauf man noch eine weitere Stunde erwärmte. Nun wurde Essigester zur Zerstörung des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids zugegeben. Nach Zersetzen mit Eiswasser und Ansäuern mit Ammoniumchloridlösung hat man mehrere Male ausgeäthert, die Aetherauszüge

über Natriumsulfat getrocknet und mit der Kolonne fraktioniert. Unter 20 mm Hg Druck destillierten bei 58,5°, als wasserklare viskose Flüssigkeit, 7 g Pentadienalkohol über.

5-Brompentadien-1,3

7 g des Alkohols, der in 20 ccm trockenem Petroläther gelöst war, haben wir in einem Dreihalskolben bei -15° vorsichtig mit 7 g Phosphortribromid in wenig Petroläther zur Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur stieg dabei nicht über -5° und der entstehende Bromwasserstoff wurde durch einen trockenen CO₂ Strom aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach Beendigung der Reaktion liess man noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, goss auf Eis und ätherte aus. Man wusch mit wenig 1 normaler Sodalösung, dann mit Wasser, mit 1 normaler Salzsäure und wieder mit Wasser. Nach Trocknen und Zusatz von etwas Hydrochinon wurde destilliert. Die Vorlage hat man mit Aceton-Kohlensäure auf -80° gekühlt, da das Bromid unter 13 mm Hg Druck bei 34 - 35° destillierte. Es hatte den Smp. von -67°. Ausbeute 5,2 g.

C_5H_7Br	ber.	Br	54,44 %
	gef.	Br	54,68 %

Kondensation des Bromids mit Magnesium

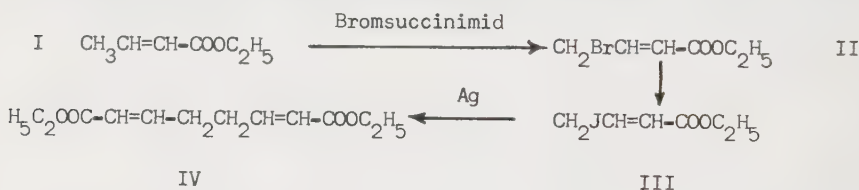
In einem kleinen Rundkolben wurden unter Feuchtigkeitsausschluss 0,6 g Magnesiumspäne und 10 ccm Aether gebracht. Dazu gaben wir auf einmal 5,2 g des Bromids und aktivierten mit einem Körnchen Jod. Die Reaktion trat sogleich unter heftigem Sieden ein und war nach 15 Minuten beendet. Wir erwärmten noch eine halbe Stunde, zersetzten dann mit Eiswasser und nahmen das Produkt nach Ansäuern in Aether auf. Die Destillationsvorlage wurde mit Aceton-Kohlensäure gekühlt. Wir konnten zwei getrennte Fraktionen auffangen, wovon die eine den Kp. von 28 - 34° unter 20 mm Hg Druck, die andere den Kp. von 56 - 57° unter 17 mm Hg Druck hatte. Die letztere erwies sich als der gesuchte Kohlenwasserstoff, eine farblose Flüssigkeit, die bei -80° fest wurde. Als Destillationsrückstand blieb viel harzartiges Produkt übrig. Ausbeute 300 mg.

$C_{10}H_{14}$	ber.	C	89,53 %	H	10,47 %
	gef.	C	89,32 %	H	10,38 %

Eine Mikrohydrierung in Aethanol mit Platinoxid bewies das Vorhandensein von vier Doppelbindungen. Die Wasserstoffaufnahme betrug für 6,4 mg Substanz 4,43 ccm. Berechnet wurden unter Berücksichtigung der bei der Hydrierung festgestellten Temperatur und des Druckes 4,52 ccm.

C. BROMIERUNGSVERSUCH VON HEXADIEN-1,5-DICARBONSÄURE-1,6-ESTER

Den Hexadien-1,5-dicarbonsäure-1,6-ester haben wir vorerst nach einer neuen Methode dargestellt. Wir bromierten den Crotonsäureester mit Bromsuccinimid zum γ -Bromcrotonsäureester (II). Diesen versuchten wir mit Magnesium zu kondensieren, was aber nicht gelang. Ebenso führte molekulares Silber nicht zum Ziel. Erst der Jodcrotonsäureester war genügend reaktionsfähig und liess sich mit molekularem Silber zum Umsatz bringen. Die Bromierung des Hexadien-1,5-dicarbonsäureesters-1,6 mit Bromsuccinimid verlief nicht einheitlich. Ein erster Versuch wurde ohne Lösungsmittel mit einem Mol Bromsuccinimid durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug hierbei 80 Minuten. Bei einem zweiten Versuch mit Lösungsmittel unter den üblichen Bedingungen dauerte die Reaktion 14 Stunden. In beiden Fällen wurde ein Gemisch von Monobromid, Dibromid und vielen Nebenprodukten erhalten, die nicht getrennt werden konnten.



III. EXPERIMENTELLER TEIL

γ -Bromcrotonsäureäthylester (II)

Die Bromierung wurde nach der von Ziegler (60) benutzten Methode durchgeführt. Wir erhielten aus 205 g Ester 142 g γ -Bromcrotonsäureester, der unter 15 mm Druck bei 95° konstant überdestillierte.

γ -Jodcrotonsäureäthylester (III)

15 g der Bromverbindung wurden mit der berechneten Menge Natriumjodid in Aceton versetzt und eine Stunde auf 40° erwärmt. Die Reaktion setzte sofort ein, erkenntlich an der tiefroten Färbung, die dabei auftrat. Dann wurde vom Natriumbromid abgenutscht, das Filtrat im Vakuum auf die Hälfte eingengt und mit 200 ccm Wasser verdünnt. Nach Ausäthern wurde der Aetherextrakt durch Schütteln mit Natriumthiosulfatlösung entfärbt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach Abdampfen des Aethers im Hochvakuum in einem Kugelrohr fraktioniert. Die fast farblose Jodverbindung destillierte zwischen 50 - 55°. Ausbeute 12 g.

Kondensation mit molekularem Silber

Wie schon erwähnt wurde, war der Bromcrotonsäureester zu reaktionsträge und konnte weder mit Magnesium noch mit molekularem Silber zur Kondensation gebracht werden. Deshalb benutzten wir die entsprechende Jodverbindung.

2 g des Jodcrotonsäureesters wurden mit 5 g molekularem Silber innig vermischt. Es trat sogleich eine Erwärmung der Mischung ein, ein Zeichen, dass die Kondensation eingesetzt hatte. Wir erhitzen noch weitere drei Stunden auf dem Oelbad auf 80°, filtrierten dann ab, kochten das Silbersalz noch dreimal mit Aether aus und destillierten nach Abdampfen des Aethers den Rückstand im Hochvakuum. Die Hauptmenge des Hexadien-1,5-dicarbonsäureesters ging zwischen 90 - 95° über. Da der Ester nicht weiter gereinigt wurde, waren die Analysenresultate noch ungenau.

$C_{12}H_{18}O_4$	ber.	C 63,71 %	H 7,96 %	OC_2H_5	40,0 %
	gef.	C 62,56 %	H 8,06 %	OC_2H_5	39,0 %

Bromierung des Esters mit Bromsuccinimid

In einem Rundkolben wurden 3,5 g Hexadien-1,5-dicarbonsäureester-1,6, der durch Veresterung der Säure erhalten worden war und den Kp. 117° - 118° unter 0,03 mm Druck hatte, mit 2,5 g Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Benzoylperoxyd unter Belichtung langsam auf 110° erhitzt. Nach 80 Minuten war die Reaktion beendet. Der Rückstand wurde noch einige Male mit Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und das übrigbleibende Oel im Kugelrohr unter Hochvakuum fraktioniert. Eine scharfe Trennung war nicht zu erreichen; doch wurde eine Hauptfraktion vom Kp 107° - 109° erhalten. Der Bromgehalt dieser Fraktion war jedoch 3 % zu tief und die Aethoxylbestimmung gab ein ganz falsches Resultat. Eine 5° höher siedende Fraktion, die allerdings schon starke Zersetzungserscheinungen zeigte, hatte bereits einen 5 % zu hohen Bromgehalt.

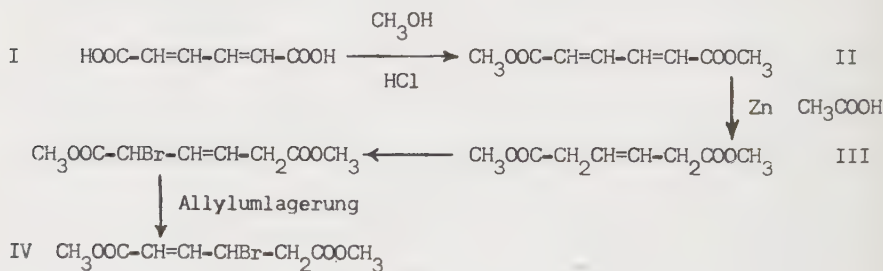
Eine zweite Bromierung haben wir mit 5,5 g Dicarbonsäureester und 3,6 g Bromsuccinimid in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel vorgenommen. Nach Peroxyd Zugabe und Belichtung wurde das Gemisch während 14 Stunden unter leichtem Rückfluss erhitzt. Alsdann war alles Bromsuccinimid in Lösung gegangen und die Bromierung wurde unterbrochen. Nach der Aufarbeitung hat man fraktioniert. Neben viel harzigem Rückstand erhielten wir ein zur Hauptsache bei 107° - 112° unter 0,05 mm Hg Druck siedendes Produkt, dessen Bromgehalt aber um rund 16 % zu tief war.

D. SYNTHESE DES MONOBROMIDS VON BUTEN-3-DICARBONSAUREESTER-1,4

Diese Synthese begann mit der Darstellung der trans Muconsäure (I) bzw. deren Ester (II), den wir mit Zinkstaub und Eisessig zum Dihydromuconsäureester (III) reduzierten. Diese Verbindung liess erwarten, dass bei ihrer Bromierung mit Bromsuccinimid das Brom eine der beiden aktivierten Methylengruppen substituieren würde. Diese Vermutung war insoweit richtig, als dieses Bromierungsprodukt sehr wahrscheinlich als erste Verbindung gebildet wird, sich aber dann sogleich in das konjugierte System, den 2-Brombuten-3-dicarbon säureester (IV) umlagert.

Ein zweites Mal Brom einzuführen, gelang uns nicht mehr, da das Produkt zum grössten Teil verharzte. Wir versuchten auch das Acetoxysterivat des Monobromids darzustellen. Die Reaktion verlief aber unter Abspaltung von Bromwasserstoff und es bildete sich trans Muconsäureester. Die Konstitution des Monobromids wurde durch Ozonabbau sichergestellt. Wir erhielten Oxalsäure und Fumarsäure. Letztere bildete sich aus Brombernsteinsäure, welche beim Kochen mit Wasser Bromwasserstoff entwickelte.

Das Spektrum zeigte im Bereich von 217 - 280 m kein Absorptionsmaximum. (Fig. 3, Seite 37)



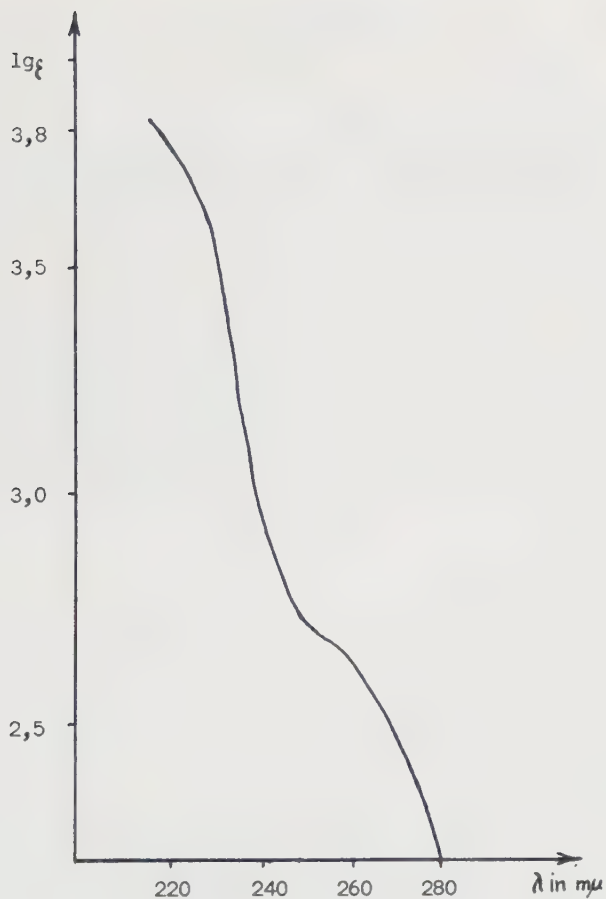


Fig. 3. Spektrum von 2-Brombuten-3-dicarbonsäure-
ester-1,4 in Hexan.

IV. EXPERIMENTELLER TEIL

Trans Muconsäure

250 g Adipinsäure und 500 g Thionylchlorid wurden in einem Dreihalskolben langsam unter Rühren bis zur völligen Lösung erhitzt. Nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde das überschüssige Thionylchlorid abgedampft. Dann haben wir zum Säurechlorid unter Erhitzen 625 g Brom zugetropft, das entstandene Bromid unter Kühlung zu 1,5 l absolutem Aethanol gegossen und über Nacht stehen gelassen. Man verdünnte alsdann mit Wasser, zog mit Aether aus, wusch mit 2 % Natriumbisulfitlösung, 3 % Natriumcarbonatlösung, mit Wasser und trocknete über Kaliumcarbonat. Die Ausbeute an Dibromadipinsäureester betrug 181 g.

Diesen Ester haben wir auf dem Wasserbad auf 100° erhitzt, zu einer Lösung von 500 g Kaliumhydroxyd in 830 ccm Methanol ziemlich rasch zugegeben und die Mischung anschliessend 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren wurde das Kaliumsalz der Muconsäure in 1,5 l heissem Wasser aufgelöst, mit Tierkohle entfärbt und die Muconsäure mit einem Ueberschuss an Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wurde mit etwas kaltem Wasser und Methanol gewaschen und bei 85° getrocknet. Erhalten wurden 56 g = 80 % der Theorie.

Trans Muconsäuredimethylester

56 g rohe Muconsäure wurden in 650 g absolutem Methanol, das 3 % Chlorwasserstoff enthielte aufgeschlämmt und während 115 Stunden auf dem Oelbad unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Ester aus Benzol umkristallisiert. Er fiel in feinen Nadeln aus, die bei 158° schmolzen. Ausbeute 62 g, 93 % der Theorie.

Dihydromuconsäureester

45 g des Esters wurden in 750 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde in kleinen Portionen ein Ueberschuss an Zinkstaub eingetragen und die Mischung noch etwa 5 Stunden unter Rückfluss gehalten. Nach Stehen über Nacht wurde abfiltriert und der Eisessig zum grössten Teil im partiellen Vakuum entfernt. Den Rückstand haben wir mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Wasser und Bicarbonatlösung durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Mit einer Kolonne wurde fraktioniert, wobei nach einigen Tropfen Vorlauf das Produkt bei 121,5° unter 13 mm Hg Druck konstant destillierte. Ausbeute 22 g.

Bromierung des Dihydromuconsäureesters (III) mit Bromsuccinimid

In einem Rundkolben wurden 5 g Ester, gelöst in 25 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff, zusammen mit 5,2 g (ber. 5.17 g) reinem Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Benzoylperoxyd unter Belichtung langsam zum Sieden erhitzt. Da nach einer Stunde noch keine Reaktion erkennbar war, wurde nochmals etwas Peroxyd zugesetzt. Nach etwa drei Stunden kam die

Reaktion in Gang und verlief dann innerhalb 15 Minuten vollständig. Man liess erkalten, filtrierte ab und dampfte nach mehrmaligem Auskochen das Lösungsmittel im Vakuum ab. Es blieben etwa 7 g einer leicht gelblich gefärbten Flüssigkeit übrig, die man im Hochvakuum destillierte. Die Hauptfraktion wurde zwischen 89-92° erhalten. Beim Erkalten kristallisierte die Flüssigkeit völlig. Durch Umkristallisieren aus Petroläther wurde ein rein weisses Produkt isoliert, dessen Kristalle bei 42° scharf schmolzen. Ausbeute 4,1 g.

$C_8H_{11}O_4Br$	ber.	C 38,24 %	H 4,45 %	Br 31,84 %
	gef.	C 38,30 %	H 4,56 %	Br 31,57 %

Umsetzung des Monobromids (IV) mit Silberazetat

1,5 g der Bromverbindung wurden in absolutem Methanol gelöst und ein Ueberschuss an trockenem Silberazetat zugegeben. Das Gemisch wurde in einer Enghalsflasche unter Lichtausschluss während 8 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit war aber noch keine Reaktion eingetreten und wir erwärmten daher die Mischung 5 Stunden unter Rückfluss, filtrierten anschliessend ab und verdampften das Lösungsmittel im Vakuum. Da jedoch sehr wenig Rückstand übrig blieb, haben wir den Filtrerrückstand aufgearbeitet. Wir zerlegten diesen mit konz. Salzsäure, zogen mit Äther aus und kristallisierten das nach Entfernen des Äthers zurückbleibende Produkt aus Methanol um. Es schmolz bei 158° und erwies sich in der Folge auf Grund einer Mischschmelzpunktprobe als trans-Muconsäuredimethylester.

Darstellungsversuch der Dibromverbindung aus dem Monobromid (IV)

2 g Monobromid (IV) wurden in 10 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 1,5 g (ber. 1,42 g) reines Bromsuccinimid sowie etwas Benzoylperoxyd zugegeben. Wir erwärmten unter Belichtung bis zum Sieden. Nach etwa 8 Stunden war eigenartiger Weise alles Bronsuccinimid in Lösung gegangen, worauf wir erkalten liessen und von dem zum Teil nun wieder ausgefallenen Succinimid abfiltrierten. Das Filtrat haben wir nach Abdampfen des Lösungsmittels der Hochvakuumdestillation unterworfen. Nach einem Vorlauf, welcher zwischen 85 - 93° unter 0,05 mm Hg Druck übergang, destillierte eine Fraktion zwischen 95 - 105°, deren Bromgehalt aber rund 10 % zu tief war. Eine höher siedende Fraktion konnte nicht erhalten werden, da der gesamte Rückstand verharzte.

Ozonabbau des 2-Brombuten-3-dicarbonsäureesters-1,4

1,5 g der Bromverbindung wurden in 45 ccm Tetraäthylchlorid gelöst und während 12 Stunden ozonisiert. Das Ozonisierungsgefäss wurde während dieser Zeit gekühlt. Dann haben wir das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und den sirupösen Rückstand mit etwa 25 ccm Wasser und 1 ccm Perhydrol versetzt. Man erwärmte vorsichtig während zwei Stunden und dampfte dann bis fast zur Trockene ein. Der Kolbeninhalt wurde in Äther

aufgenommen, die Lösung getrocknet und bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Nach Abfiltrieren setzten wir wieder bis zur beginnenden Trübung Petroläther zu, liessen auskristallisieren und wiederholten die Operation mehrmals. Wor konnten so durch fraktionierte Kristallisation zwei verschiedene Spaltungsprodukte trennen. Das zuerst auskristallisierte war Fumarsäure, die sich aus Brombernsteinsäure unter Bromwasserstoffentwicklung gebildet hatte. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression und schmolz scharf bei 268° . Die aus den letzten Fraktionen gewonnene Säure war Oxalsäure und hatte den Smp. von 101° .

LITERATURVERZEICHNIS

1. A. Valeur und E. Luce, Bl. 27 611 (1920)
2. G.W. Hearne und D.S. La France, Chem.Abstr. 39 4081 (1945)
3. R. Locquin und Sung Wonsang, C.r.174 1711 (1922)
4. E.A.Braude, E.R.H.Jones und E.S.Stern, Soc.1946 396, 1947 1087
5. E.A.Braude und E.R.H.Jones, Soc. 1944 437
6. E.A.Braude und Mitarbeiter, Soc. 1944 437, 1946 396
7. E.A.Braude und E.R.H.Jones, Soc. 1946 122, 128
8. E.A.Braude, Quart. Rev. 1950 407
9. E.A.Braude und E.S.Stern, Soc. 1947 1097
10. E.A.Braude und J.S.Fawcett, Soc. 1950 800
11. I.M. Heibronn und Mitarbeiter, Soc. 1945 84
12. E.A. Braude und C.J. Timmons, Soc.1950 2000, 2007
13. E.R.H. Jones und J.T.Mc. Combie, Soc. 1943 261
14. I.M. Heilbron, Soc. 1948 386
15. E.R.H. Jones, Soc. 1950 754
16. O. Isler, Chimia 4 103 (1950)
17. O. Isler und Mitarbeiter, Helv. 30 1911 (1947)
18. O. Isler und A. Businger, P.U.S. 2475 139
19. E.A. Braude und W.F. Forbes, Soc. 1951 1755
20. E.A. Braude und J.A. Coles, Soc. 1951 2085
21. H. Burton und C.K. Ingold, Soc. 1928 904
22. H. Burton, Soc. 1930 248
23. H. Burton, Soc. 1928 1650
24. H. Burton, Soc. 1930 759
25. A.G. Catchpole, E.D. Hughes und C.K. Ingold, Soc. 1948 8
26. J. Meisenheimer und J. Link, A. 479 211 (1930), 508 58 (1934)
27. J. Kenyon und Mitarbeiter, Soc. 1937 207
28. H. Braude, Soc. 1948 794
29. W.G. Young und J.D. Webb, Am.Soc. 73 780 (1951)
30. J.D. Roberts und W.G. Young, Am.Soc. 67 148 (1945)
31. W.G. Young und J.D. Roberts, Am.Soc. 67 319 (1945)
32. W.G. Young und J.D. Roberts, Am.Soc. 67 841 (1945)
33. W.G. Young und J.D. Roberts, Am.Soc. 68 1472 (1946)
34. K.W. Wilson und Mitarbeiter, Am.Soc. 72 215 (1950)
35. K.W. Wilson, J.D. Roberts und W.G. Young, Am.Soc. 72 218 (1950)
36. G. Griner, C.r. 117 553 (1893)
37. E.H. Farmer und Mitarbeiter, Soc. 1928 729
38. M.S.Kharasch und Mitarbeiter, J.org.Chem. I^a 393 (1936)
39. M.S.Kharasch, J.Kritchevsky und Fr.R.Mayo, J.org.Chem. II 489 (1937)
40. L. Claisen und E. Tietz, B 59 2344 (1926)
41. L. Claisen, J.pr. 105 65 (1922)
42. W.G. Young, Am. Soc. 66 421 (1944)

43. A.N. Pudovik und B.A. Arbuzov, Jzv.Akad.S.S.S.R. 1946 427
44. A.N. Pudovik und B.A. Arbuzov, Bl.Akad.Sci.U.R.S.S. 1947 377
45. A.N. Pudovik und B.A. Arbuzov, Bl.Akad.Sci.U.R.S.S. 1947 501
46. A.N. Pudovik und B.A. Arbuzov, Jzvest.Akad.S.S.S.R. 1949 522
47. A.G. Catchpole und E.D. Hughes, Soc. 1948 4
48. R.E. Kepner und Mitarbeiter, Am.Soc. 71 115 (1949)
49. J.D. Webb und W.G. Young, Am.Soc. 73 977 (1951)
50. W.G. Young und Mitarbeiter, Am.Soc. 73 1076 (1951)
51. J. Meisenheimer und J. Link. A. 479 211 (1930)
52. A. Cope und Mitarbeiter, Am.Soc. 73 1199 (1951)
53. T.W. Campbell und W.G. Young, Am.Soc. 69 688 (1947)
54. T.W. Campbell und Mitarbeiter, Am.Soc. 69 3066 (1947)
55. T.W. Campbell und Mitarbeiter, Am.Soc. 71 296 (1949)
56. W.G. Young und Mitarbeiter, Am.Soc. 68 293 (1946)
57. P. Karrer und W. Ringli, Helv. 30 863 (1947)
58. P. Karrer und S. Perl, Helv. 33 36 (1950)
59. L. Bateman, J.I. Cunneen und H.P. Koch, Nature 164 242 (1949)
60. K. Ziegler und Mitarbeiter, A 551 80 (1942)

CURRICULUM VITAE

Ich, Richard Friedmann Hochreuter, wurde am 17. August 1922 als Bürger von Wittnau in Wölflinswil geboren. Dort besuchte ich die Primarschule. Mein Maturitätsexamen legte ich im Juni 1944 an der Stiftsschule Einsiedeln ab.

Die beiden ersten Semester Chemie belegte ich 1944/45 an der Universität Freiburg i.Ue., von wo aus ich mich im Wintersemester 1945 an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich immatrikulierte.

Die vorliegende Arbeit begann ich im Sommersemester 1949 und schloss sie im Frühjahr 1951 ab.

Ich besuchte Vorlesungen und Praktika in Chemie, Physikalischer Chemie, Physik, Zoologie und Mathematik bei den Herren Prof. Karrer, Schwarzenbach, Wizinger, H. Schmid, H. v. Halban, Clusius, Meyer, Hadorn, Steiner und Fueter.

